

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013767

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 56 574.4
Filing date: 04 December 2003 (04.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

26.01.05

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 103 56 574.4**Anmeldetag:** 04. Dezember 2003**Anmelder/Inhaber:** Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt/DE**Bezeichnung:** Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-Copolymere und deren Verwendung**IPC:** C.08 F 263/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Schäfer", is placed over the typed name "Der Präsident".

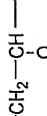
Durch Vinylacetat können Poly(vinylalkohole) technisch hergestellt werden. Charakterisierend ist die Gruppierung

Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-Copolymere und deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol)-Copolymeren, die auf Grund ihrer besonderen Zusammensetzung hervorragende thermische Eigenschaften haben und deren Verwendung.

10 Poly(vinylester) sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung



als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Poly(vinylacetate) ($R = \text{CH}_3$) mit Abstand die größte technische Bedeutung.

15

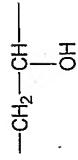
Poly(vinylacetat) ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff(komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Poly(vinylalkohol)en und Poly(vinylacetat)en verwendet (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

20

Bei handelsüblichem Poly(vinylacetat) handelt es sich um mehr oder weniger lineare Polymere, die durch freie radikalische Polymerisation von Vinylacetat hergestellt werden. Dabei kann die Polymerisation in Lösung, in Masse und in Emulsion durchgeführt werden. Als Radikalstarter dienen z.B.: Azobisisobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (BPO). Durch dieses Art der Reaktionsführung ist die Synthese von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung (Molmasse und Molmassenverteilung) sowie von Polymeren mit einem hohen Verzweigungsgrad bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung nur schwer möglich.

25

Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung (Molmasse und Molmassenverteilung) sowie von Polymeren mit einem hohen Verzweigungsgrad bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung nur schwer möglich.



5

Die Grundbausteine der Makromoleküle, Handelsübliche Poly(vinylalkohole) können unterschiedliche Hydrolysegrade, also noch Restgehalt an Acetylgruppen aufweisen. Diese Polymere können als Poly(vinylalkohol)-Poly(vinylacetat)-Copolymere aufgefasst werden. Poly(vinylalkohole) werden hauptsächlich für folgende Anwendungsbereiche eingesetzt: Als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhaut- und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- u. Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit.

10 Poly(vinylalkohol) kann zu wasserlöslichen Fasern, sogenannten Vinal-Fasern verarbeitet werden. Als reaktive Polymere, die über die sekundäre Hydroxygruppen chemisch breit variert (acetalisiert, verestert, vernetzt) werden können, dienen Poly(vinylalkohole) als Rohstoffe für die Herstellung von z. B. Poly(vinylacetat)en (z. B. Poly(vinylbutyrate)) (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

15 Eine Möglichkeit die radikalische Polymerisation von Vinylacetat zu kontrollieren, ist der Zusatz von Phosphorigsäure-tris-alkylestern. Die Kontrolle entsteht hierbei durch die reversible Reaktion des Polymerradikals mit dem Phosphorigsäure-tris-alkylester. Das dabei entstehende Phosphor-Radikal ist im Vergleich zum Polymerradikal reaktionsträge. Durch Rückreaktion, d.h. Bildung des reaktiven Polymerradikal können neue Monomere eingebaut werden. Es werden definierte Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und einem definierten Molekulargewicht erhalten (K. Matyjaszewski et al. J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem., 1994, A3(1/1), 1561-1578.). Der Vorteil einer solchen lebenden Polymerisation ist, dass auch die Darstellung von Blockcopolymeren mit definierter Zusammensetzung möglich ist. Durch den Einsatz von Polyalkenen als Comonomer können durch

20

25

30

Vernetzung sternförmige Strukturen entstehen. Beispiele von T. Tsoukatos bei der Copolymerisation von Styrol mit Divinylbenzol mittel einer Nitroxid kontrollierten radikalischen Polymerisation sternförmige Strukturen nachgewiesen (T. Tsoukatos, et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 2001, 39, 320.).

5 Poly(vinylester) mit speziellen, z.B. sternartigen, Geometrien und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung wurden bislang nur in DE10238659 beschrieben. Die Darstellung gelingt durch eine sogenannte „ATRP“ (Atom Transfer Radical Polymerization) von Vinyl'estern, d.h. einer kontrolliert, metallkatalysierten radikalischen Polymerisation. Die Sternstruktur bzw. die Anzahl der Polymerketten der mittels ATRP nach DE10238659 hergestellten sternförmigen Poly(vinylester) wird durch den eingesetzten Initiator bestimmt und eingeschränkt. Ferner ist die Synthese der jeweiligen Starter aufwendig. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die Reinigung, die notwendig ist, um unerwünschte Metallreste aus den Polymeren zu entfernen.

Auf Grund dieser Nachteile, d.h. die aufwendige Initiatorsynthese, die damit verbundene Einschränkung der Anzahl der sternförmigen Poly(vinylester), sowie der notwendigen Reinigung stellt die Darstellung von z.B. Poly(vinylacetat) mit spezieller Geometrie, wie z.B. sternförmiges oder hypervierzweigtes Poly(vinylacetat) mit einer hohen Anzahl an Poly(vinylacetat)-Armen ($n_{Ar} > 12$) und einer schmalen Molekulargewichtsverteilung eine Herausforderung dar.

Auch die Synthese von neuen Poly(vinylalkohol)en mit z.B. sternförmiger Struktur stellt eine Herausforderung dar. Es sind neue Eigenschaften zu erwarten, so sollte z.B. bei gleichbleibendem Zersetzungspunkt der Schmelzpunkt erniedrigt werden, wodurch sich ggf. neue Anwendungsbereiche wie z.B. extrudierbarer Poly(vinylalkohol) ergeben können. Bislang kann Poly(vinylalkohol) nur durch Zusatz von Plasticizern extrudiert werden, wobei allerdings die Barriereeigenschaften bezüglich z.B. Sauerstoff schlechter werden.

Sternförmige Polymere auf der Basis anderer Monomere finden beispielsweise Anwendungen bei der Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, als Gelbildner, als Kautschuk, zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, als Flüssigkristalle und als Hochleistungskunststoffe für mikroelektronische Materialien.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch eine kontrollierte radikalische Copolymerisation mit Phosphorigsäure-tris-alkylestern als Kontrollreagenz (Radikalfänger) und Polyalkenyli-Comonomeren die Synthese neuer Poly(vinylester) und den daraus erhältlichen Folgeprodukten, wie z.B. Poly(vinylalkohol)en, mit speziellen Geometrien möglich ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Poly(vinylalkohol)-Copolymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

- Radikalische Lösungs- oder Massen-Polymerisation von Vinyl'estern in Gegenwart eines Radikalbildners und in Gegenwart eines Radikalfängers,
- Zugabe einer zur Vernetzung befähigten Polyalkenyli-Verbindung,
- gegebenenfalls Aufarbeitung und Isolierung der gebildeten Poly(vinylester)-Copolymere,
- Verseifung der in B) hergestellten Poly(vinylester)/Poly(vinylester-polyalken)-Mischung oder der unter C) isolierten Poly(vinylester-polyalken)-Copolymerie mit mit Base, bevorzugt methanolischer NaOH, zu Poly(vinylalkohol)/Poly(vinylalkohol-polyalken)-Mischungen bzw. Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymeren und Isolierung der Produkte.

Bei den erfundungsgemäß eingesetzten Radikalbildnern in Schritt A) handelt es sich Peroxid-Verbindungen, wie z.B. Di(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, t-Butylcumylperoxid, Dibenzoylperoxid, 2,2-D(t-butylperoxy)butan, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Cumolhydroperoxid, Di(t-amyl)peroxid, Di(t-butyl)peroxid, Dilauroylperoxid, Disuccinoylperoxid, Benzoësäure-t-amylperoxyester, t-Amylperoxy-2-ethylhexylcarbonat, t-Butylhydroperoxid, Essigsäure-t-butylperoxyester, Benzoësäure-t-butylperoxyester, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, Neodecansäure-t-butylperoxyester, 1,1-D(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat und ähnlichen Verbindungen; oder um Azoverbindungen, wie z.B. α,α' -Azobisisobutyronitril und ähnlichen Verbindungen.

Bei den bevorzugt verwendeten Radikalbildnern handelt es sich um Dibenzoylperoxid, t-Butylperoxyneodecanoat, Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat und α,α' -Azobisisobutyronitril.

Die Radikalbildner können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehr verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,05 – 10 mmol, bevorzugt 0,5 – 5 mmol, besonders bevorzugt 1 – 3 mmol pro mol Vinylacetat eingesetzt.

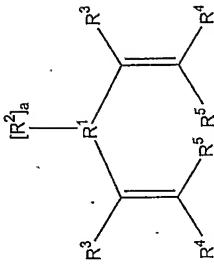
Bei den erfindungsgemäß in Schritt A) eingesetzten Radikalfängern handelt es sich vorzugsweise um Phosphorsäureestern, insbesondere um Trimethylphosphit,

Dimethylphosphit, Triethylphosphit, Diethylphosphit, Triisopropylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Triphenylphosphit, Diphenylisodecylphosphit, Phenyllisodecylphosphit, Triisooctylphosphit, Triisodecylphosphit, Diphenylisooctylphosphit, Phenylisooctylphosphit, Tris(nonylphenyl)dinonylphenylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und ähnliche Verbindungen. Bei den bevorzugt eingesetzten Phosphorsäureestern handelt es sich um Trimethylphosphit, Triethylphosphit und Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit, besonders bevorzugt ist Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit.

Die eingesetzten Phosphorsäureester können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,5 – 10 mol, bevorzugt 1 – 5 mol, besonders bevorzugt 2 – 4 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt.

Die Kettenlänge des in Schritt A) hergestellten Poly(vinylester)s kann durch die Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) bestimmt werden. Sie beträgt zwischen 3 und 100 000, bevorzugt 5 bis 10 000, besonders bevorzugt 10 bis 1500 Monomereinheiten.

Bei den in Schritt B) erfindungsgemäß eingesetzten Polyalkenyl-Verbindungen handelt es sich um Verbindungen gemäß Formel I:



Formel I

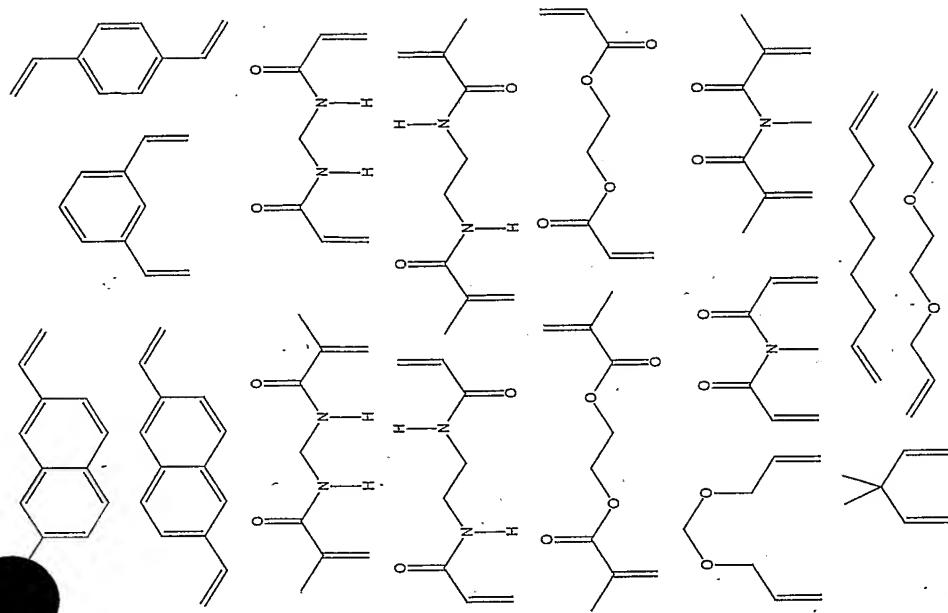
5 warn:

10 R¹ eine C₆ – C₂₀ – Arylgruppe, eine C₅ – C₂₀ – Heteroarylcycloalkylgruppe, eine C₄ C₂₀ – Cycloalkylgruppe, eine C₄ C₂₀ – Heterocycloalkylgruppe oder eine C₁ – C₂₀ – Alkylgruppe bedeutet, bei der ein oder mehrere nicht direkt benachbarte C-Atome durch ein Element der 5. oder 6. Gruppe der Elemente, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff oder Sauerstoff, ersetzt sein können, und gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Hydroxygruppe, eine Carbamoylgruppe, eine C₁ – C₂₀ – Carboxylgruppe, eine C₁ – C₂₀ – Alkylcarbonylgruppe, eine C₁ – C₂₀ – Alkoxygruppe, eine C₆ – C₂₀ – Aryloxygruppe, eine Cyanogruppe, eine -Alkyliminogruppe, eine C₆ – C₂₀ – Alkyliminogruppe, eine C₅ – C₂₀ – Heteroarylgruppe, eine C₄ C₂₀ – Cycloalkylgruppe, eine C₇ – C₂₀ – Alkylarylylgruppe, eine C₂ – C₂₀ – Alkenylgruppe, eine C₂ – C₂₀ – α -Oxo-alkenylyl, eine halogenhaltige C₁ – C₂₀ – Alkylgruppe, eine C₈ – C₂₀ – Arylgruppe, eine C₇ – C₂₀ – Alkylarylylgruppe, eine C₇ – C₂₀ – Arylalkylgruppe oder eine C₂ – C₂₀ – Alkenylgruppe bedeutet, und R³, R⁴, R⁵ gleich oder verschieden sind, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und eine ganze natürliche Zahl von 0 bis 40 bedeutet.

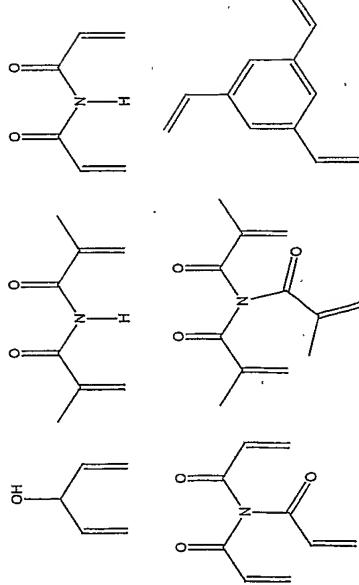
15 20 25 30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀ – Kohlenstoff-haltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁–C₂₀-Alkyl, besonders bevorzugt Methy, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl,

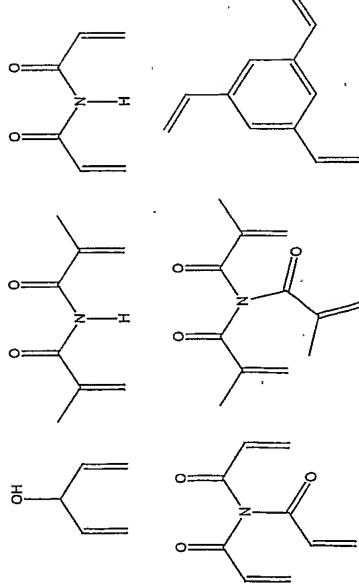
Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, – Alkenyl,
besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl,
Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C₆-C₂₀-Aryl, besonders bevorzugt Phenyl,
Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1'-3',1"]Terphenyl-2'-yl,
Binaphthyl oder Phenanthrenyl, halogenhaltiges C₁ - C₂₀ – Alky, besonders
bevorzugt Trifluormethyl, Pentrafluorethyl oder 2,2,2-Trifluoethyl, halogenhaltiges C₆-
C₂₀-Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C₁-
C₂₀-Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy,
i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C₆-C₂₀-Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy,
Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyoxy, Phenanthrenyoxy, C₇-C₂₀-Aryalkyl,
besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl,
2,6-Di-*i*-propylphenyl, 2,6-Di-*t*-butylphenyl, o-*t*-Butylphenyl, m-*t*-Butylphenyl, p-*t*-
Butylphenyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl,
Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinyl/methyl, C₅-C₂₀-
Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinaldinyl,
Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, C₄-C₂₀-
Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyridinyl, 2-Indolyl, 3-
Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, C₈-C₂₀-Arylalkeny, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl,
m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, wobei eine oder mehrere C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige
Gruppen ein cyclisches System bilden können.

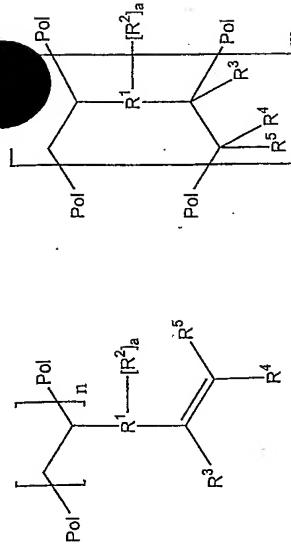


Das in Schritt B) gebildete Poly(vinyloster-polyalkeny)-Copolymer wiederkehrende
Einheiten der allgemeinen Formel II und/oder durch Vernetzung der
Poly(polyalkeny)gruppen wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel III:



Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen
der Formel I sind:





Formel II

worin

Pol für ein Polymer auf der Basis eines Poly(vinylester)s und/oder eines Poly(vinylalkeny)-Copolymers und/oder eines Poly(polyalkeny)s steht, wobei der Poly(polyalkeny)-Block wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder Formel (II) aufweisen kann, und R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und a die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und n, m eine ganze natürliche Zahl größer/gleich 1 ist.

Bevorzugt handelt es sich in Schritt B) um eine Block-Copolymerisation.

5 Die in Schritt B) eingesetzten Polyalkeny-Verbindungen können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner werden sie in Mengen von 0,0005 – 1 mol, bevorzugt 0,001 – 0,2 mol, besonders bevorzugt 0,005 – 0,2 mol pro mol Vinylacetat eingesetzt.

10 Die Polymerisation bei den Schritten A) und B) wird bei einer Temperatur von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Diphenylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische

15 Die in Schritt C) beschriebene Aufarbeitung/solierung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere von der Polymermischung kann mittels präparativer GPC oder durch Umfällen bzw. fraktioniertes Fällen der Polymere stattfinden. Geeignete Lösemittel für die Polymermischung sind Toluol, Benzol oder Xylool, Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, Methylacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Methanol oder Ethanol, Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie Ethylencarbonat oder N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen bevorzugt eingesetzt werden. Geeignete Nicht-Lösemittel sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan und dergleichen, sowie Wasser, Diethyl/ether, Dipury/ether, Methyl-t-butylether, Propanol oder Isopropanol. Das Verhältnis von Lösemittel zu Nichtlösemittel kann zwischen 0,01 und 2 betragen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,05 bis 1, besonders bevorzugt ein Verhältnis von 0,08 bis 0,9.

20 Die in Schritt B) hergestellten Polymermischungen und/oder in Schritt C) isolierten Copolymeren eignen sich besonders gut als Anstrichmittel, Klebstoffe, Appreturmittel, Beschichtungsmittel, als Additive für Beton und bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Lack-Komponente und als Hochleistungskunststoffe.

25

Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylenkarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen bevorzugt eingesetzt werden.

Mittels der in Schritt B) eingestellten Reaktionsparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Konzentrationen) und/oder die Art der Reaktionsführung (kontinuierlich, diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig) kann die Zusammensetzung der Poly(vinylester-polyalkeny)-Copolymere, d.h. die Anzahl der mittels des

Poly(vinylester-polyalkeny)-Blocks vernetzten Poly(vinylester)-Ketten pro Copolymermolekül, und/oder der Restgehalt an Poly(vinylester) in der erhaltenen Polymermischung bestimmt werden.

Die Anzahl an Poly(vinylester)-Ketten pro Copolymermolekül kann 3 bis 1000, bevorzugt 10 bis 400, besonders bevorzugt 13 bis 100 betragen.

Die in Schritt C) beschriebene Aufarbeitung/solierung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere von der Polymermischung kann mittels präparativer GPC oder durch Umfällen bzw. fraktioniertes Fällen der Polymere stattfinden. Geeignete Lösemittel für die Polymermischung sind Toluol, Benzol oder Xylool, Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, Methylacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Methanol oder Ethanol, Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie Ethylencarbonat oder N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen bevorzugt eingesetzt werden. Geeignete Nicht-Lösemittel sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan und dergleichen, sowie Wasser, Diethyl/ether, Dipury/ether, Methyl-t-butylether, Propanol oder Isopropanol. Das Verhältnis von Lösemittel zu Nichtlösemittel kann zwischen 0,01 und 2 betragen. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 0,05 bis 1, besonders bevorzugt ein Verhältnis von 0,08 bis 0,9.

Die in Schritt B) hergestellten Polymermischungen und/oder in Schritt C) isolierten Copolymeren eignen sich besonders gut als Anstrichmittel, Klebstoffe, Appreturmittel, Beschichtungsmittel, als Additive für Beton und bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Lack-Komponente und als Hochleistungskunststoffe.

Das dem Schritt D) zu Grunde liegende Verfahren zur Verarbeitung in Schritt B) hergestellten Polymermischung oder der in Schritt C) isolierten Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymer umfasst folgende Schritte:

5 E) Auflösen der Polymermischung aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln,

F) Zutropfen der Lösung aus E) zu einer Lösung einer Säure oder einer Lösung einer Base in einem oder mehreren wässrigen oder einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n), gegebenenfalls unter Erwärmung und Röhren,

G) Reaktion des Gemisches aus F) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Röhren,

H) Isolierung des Polymers durch Filtration oder Zentrifugieren des Gemisches aus G),

I) Waschen des Polymers mit einem organischen Lösungsmittel, und

K) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt E) und F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Benzol oder Xylo!, (ii) Ketone, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, (vii) Ethylenkarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um Wasser.

Über die Reaktionsdauer in Schritt G) lässt sich der Verseifungsgrad der Poly(vinylester)-Ketten sowohl des Homopoly(vinylester)s als auch des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers einstellen. Eine kürzere Reaktionsdauer führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu einer vollständigen Verseifung führt.

15 20 25 30

Bei den in Schritt E) und F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Benzol oder Xylo!, (ii) Ketone, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylenkarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt F) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrigre Säure, Ammoniumchlorid oder Citronsäure. Bei den in Schritt M) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethoxid, Natriumpropoxid, Natriumisopropoxid,

Natriumborat, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethyl-ethyldiamin, Trimethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylentetramin. Bei den in Schritt E) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Benzol oder Xylo!, (ii) Ketone, insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether, insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester, insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, (vii) Ethylenkarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um Wasser.

Über die Reaktionsdauer in Schritt G) lässt sich der Verseifungsgrad der Poly(vinylester)-Ketten sowohl des Homopoly(vinylester)s als auch des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers einstellen. Eine kürzere Reaktionsdauer führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu einer vollständigen Verseifung führt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Auflösen der Polymermischung aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) gemäß Schritt E) in Methanol und/oder Aceton, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen oder wässrigen Lösung einer anorganischen Base gemäß Schritt F), Reaktion des Gemisches aus F) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt G) für eine bestimmte-Dauer, Filtration der Suspension gemäß Schritt H) und Waschen des Polymers mit Methanol und/oder Aceton gemäß Schritt I) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt K).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Auflösen der Polymermischung aus Schritt B) oder des Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymers aus Schritt C) gemäß Schritt E) in Methanol, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumhydroxid (1 % NaOH in Methanol) gemäß Schritt F), Reaktion des Gemisches aus F) bei 50°C gemäß Schritt G) für eine Stunde, Filtration der Suspension gemäß Schritt H) und Waschen des

Polymers mit Methanol gemäß Schritt 1) und Trocknung desgemäß Schritt K).

Die Verseifung der Poly(vinylester-polyalkenyl)-Copolymere, kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich gemäß EP 0 942 008 durchgeführt werden. Bei der Verseifung kann gegebenenfalls ein Additiv zugesetzt werden, das eine Gelbfärbung des Poly(vinylalkohol)s oder Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymers verhindert, Beispiele für solche Additive sind in US2,862,916, GB808,108 und US6,046,272 beschrieben.

Die so erhaltenen Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymere und Polymermischungen zeichnen sich durch ein im Vergleich zu linearen Poly(vinylalkoholen) stark verändertes Schmelzverhalten aus. So schmilzt linearer PVOH (Celvol 103 98% hydrolysiert) bei 194°C (Onset), die Polymermischung: Poly(vinylalkohol-divinylbenzol))/Poly(vinylalkohol) aus Beispiel 7 schmilzt bei 183°C (Onset), das isolierte Copolymer: Poly(vinylalkohol-divinylbenzol) aus Beispiel 8 zeigt dagegen gar keinen Schmelzpunkt mehr.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfundungsgemäß bestehend auch Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol) als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtmittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben u. Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- u. Treibstoffbeständigen Filmen, Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, wasserlösliche Fasern oder Schwämme, Filme, Zementzusatz, Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeines: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molzsieb absolutiert.

5 Beispiel 1:
Poly(vinylacetat-bisallyloxymethan)/Poly(vinylacetat)

10 In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Toluol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.45 g (3.56 mmol) Bisallyloxymethan dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgetilft und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 1.78 g (27 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.89$ (t), 5.45 (s), 5.23 (d) Poly(bisallyloxymethan)), 4.83 (s, br, PVAc), 3.3 (s, br, Poly(bisallyloxymethan)), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm.

15 Beispiel 2:
Poly(vinylacetat-bis-N-acryloylaminoethan)/Poly(vinylacetat)

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfundungsgemäß bestehend auch Poly(vinylalkohol-polyalkenyl)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol) als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtmittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben u. Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- u. Treibstoff-beständigen Filmen, Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, wasserlösliche Fasern oder Schwämme, Filme, Zementzusatz, Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).

25 In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Methanol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.55 g (3.56 mmol) Bis-N-acryloylaminoethan und 5 ml Methanol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgetilft und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 6.6 g (98 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.74$

30

(s), 6.48, 6.17, 5.71 (3 x dd), 4.87 (s, Poly(bis-N-acryloylaminoethan)), 4.83 (s, br, PVAc), 2.42 (s, br, Poly(bis-N-acryloylaminoethan)), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) 1.53, (s, br, Poly(bis-N-acryloylaminoethan)) ppm.

5 Beispiel 3:

Poly(vinylacetat-divinylbenzol)/Poly(vinylacetat)

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 3.4 ml Methanol vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.64 ml (3.56 mmol) Divinylbenzol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst, mit Heptan ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 2.12 g (31,4 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.34, 7.25, 7.18, 7.05$ (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.83 (PVAc), 2.76 (vernetztes PDVB), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc), 1.58 (vernetztes PDVB) ppm. T_g = 42 °C. M_w = 123000 g / mol. M_w / M_n = 2.00.

Beispiel 4:
Poly(vinylacetat--divinylbenzol)

In einem 50 ml Schlenkrohr mit Rührerkern werden 7.5 ml Xylool vorgelegt. Nacheinander werden bei 60°C 6.6 ml (71 mmol) Vinylacetat, 0.08 ml (0.36 mmol) Tris(2,2-trifluorethyl)phosphit und 62.3 mg (0.18 mmol) Dibenzoylperoxid zugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 70°C im geschlossenen Schlenkrohr gerührt. Dann werden 0.64 ml (3.56 mmol) Divinylbenzol dem Reaktionsgemisch zugefügt. Es wird 20 h bei 70°C gerührt. Im Ölumpenvakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Polymer wird in Aceton gelöst. Mittels präparativer GPC gelingt die Fraktionierung der Polymermischung. Die 1. Fraktion (Copolymer) wird im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißes Pulver

erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05$ (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.83 (PVAc), 2.13, 1.98, 1.82, 1.72 (4 x s, br, PVAc) ppm. T_g = 43 °C. M_w = 500 000 g / mol. M_w / M_n = 1.64.

5 Beispiel 5:

Poly(vinylalkohol-bisallyloxymethan)/Poly(vinylalkohol)

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-bisallyloxymethan)/Poly(vinylacetat) (Beispiel 1) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, [D₂]-D₂O): $\delta = 5.89$ (t), 5.45 (s), 5.23 (d), 3.3 (s, br, Poly(bisallyloxymethan)), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: T_G = 67°C, T_m = 180°C.

Beispiel 6:

Poly(vinylalkohol-bis-N-acryloylaminoethan)/Poly(vinylalkohol)

In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-bis-N-acryloylaminoethan)/Poly(vinylacetat) (Beispiel 2) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, [D₂]-D₂O): $\delta = 8.74$ (s), 6.48, 6.17, 5.71 (3 x dd), 4.87, 2.42, 1.53, (3 x s, Poly(bis-N-acryloylaminoethan)). 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: T_G = 55°C, T_m = 184°C.

Beispiel 7:Patentantrag
2003/CVG041**Poly(vinylalkohol)-divinylbenzol)/Poly(vinylalkohol)**

1. Poly(vinylalkohol)-Copolymere auf der Basis von Poly(vinyl/ester)-Copolymeren erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

- Radikalische Lösungs- oder Massen-Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart eines Radikalbildners und in Gegenwart eines Radikalfängers,
- Zugabe einer zur Vernetzung befähigten Polyalkeny-Verbindung,
- gegebenenfalls Aufarbeitung und Isolierung der gebildeten Poly(vinyl/ester)-Copolymere,
- Versetzung der in B) hergestellten Poly(vinylester)/Poly(vinylester-polyalken)-Mischung oder der unter C) isolierten Poly(vinylester-polyalken)-Copolymere mit Base unter Ausbildung der Poly(vinylalkohol)/Poly(vinylalkohol-polyalken)-Mischungen bzw. Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymeren und Isolierung der Produkte.

5 In einem 1000 ml Rundkolben werden 167 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 50 g Poly(vinylacetat-divinylbenzol)/Poly(vinylacetat) (Beispiel 3) in 333 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25.0 g (100 %). ¹H-NMR (500 MHz, [D₂]-D₂O): δ = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH), ppm. DSC: T_G = 79°C, T_m = 183°C.

10 Beispiel 8:

15 Poly(vinylalkohol)-divinylbenzol)

20 In einem 100 ml Rundkolben werden 16.7 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung von 5.0 g Poly(vinylacetat-divinylbenzol) (Beispiel 4) in 33.3 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.5 g (100 %). ¹H-NMR (500 MHz, [D₂]-D₂O): δ = 7.34, 7.25, 7.18, 7.16, 7.05 (aromatische H), 6.63, 5.61, 5.18 (vinylische H), 4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH), ppm. DSC: T_G = 79°C, T_m = 181°C.

25 Beispiel 9:

30 Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Radikalbildnern in Schritt A) um Peroxid-Verbindungen handelt.

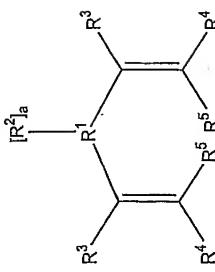
20 Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Radikalbildnern in Schritt A) um Peroxid-Verbindungen handelt.

30 Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalbildner in Mengen von 0,05 – 10 mmol pro mol Vinylacetat eingesetzt werden.

20 Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalbildner in Mengen von 0,05 – 10 mmol pro mol Phosphorsäureester handelt.

25 Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Radikalfänger in Mengen von 0,5 – 10 mol pro mol Radikalstarter eingesetzt werden.

30 Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in Schritt B) eingesetzten Polyalkeny-Verbindungen um Verbindungen gemäß Formel I:



Formel I

8. Verwendung der Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1 bis 7 in Anstrichmitteln, in Klebstoffen, in Appreturmitteln, in Beschichtungsmitteln, als Additive bei der Papierherstellung, als Lack-Komponente, als Schutzkolloid, Emulgator, als Bindemittel, für Schutzhäute (Folien), in Schlichtmittel, in Metallschutz-Überzügen, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, in wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, in Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Filmen, in Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- und Seifen-Zusatz, als Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit, in wasserlösliche Fasern oder Schwämme, in Filmen, als Zementzusatz, in Hydrogele zur Behandlung von Wasser und als in der Schmelze verarbeitbarer Poly(vinylalkohol).

5

worin:
 R^1 eine $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_5 - \text{C}_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe oder eine $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet, bei der ein oder mehrere nicht direkt benachbarte C-Atome durch ein Element der 5. oder 6. Gruppe der Elemente, bevorzugt Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff

10 R^2 gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Hydroxygruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxygruppe, eine $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Alkylcarbonylgruppe, eine $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Alkoxygruppe, eine $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -Aryloxygruppe, eine Cyanogruppe, eine $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -Alkyliminogruppe, eine Aminogruppe, eine $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_5 - \text{C}_{20}$ -Heteroarylgruppe, eine $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{20}$ -Cycloalkylgruppe, eine $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -Heterocycloalkylgruppe, eine $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -Arylalkylgruppe, eine $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ - α -Oxy-alkenyl, eine halogenhaltige $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$ -Arylalkylgruppe oder eine $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ -Alkenylgruppe bedeutet, und

15

$\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ gleich oder verschieden sind, und gleich Wasserstoff oder eine $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
 20 a eine ganze natürliche Zahl von 0 bis 40 bedeutet, handelt.

7. Poly(vinylalkohol)-Copolymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt B) eingesetzten Polyalkeny-Verbindungen in Mengen von 0,0005 – 1 mol pro mol Vinylacetat eingesetzt werden.

**Neue Poly(vinylester)- und Poly(vinylalkohol)-Copolymere und deren
Verwendung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere auf der Basis von Poly(vinylester)-Copolymeren und Poly(vinylalkohol)-Copolymeren, die auf Grund ihrer besonderen Zusammensetzung hervorragende thermische Eigenschaften haben und deren Verwendung.

10

Die erhaltenen Poly(vinylalkohol-polyalken)-Copolymere und Polymermischungen zeichnen sich durch ein im Vergleich zu linearen Poly(vinylalkohol)en stark verändertes Schmelzverhalten aus.

15